

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297354

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/40

H01M 4/50

H01M 4/58

(21)Application number : 10-096452

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 08.04.1998

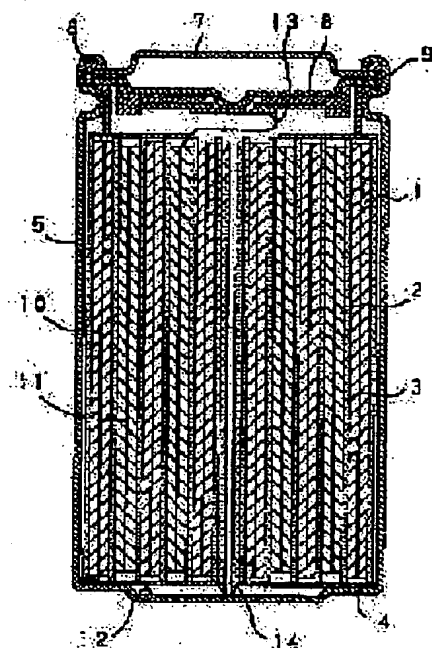
(72)Inventor : OBA KAZUHIRO
OSAWA TAKESHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, in which a raw material which is inexpensive and rich in natural resources is used as a positive electrode active material, deterioration can be suppressed as much as possible under an environment where temperature is equal to room temperature or more, cycle characteristics and conservative characteristics are improved under high temperatures, and preferable output characteristics are obtained.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode 2 containing manganate oxide or composite oxide of lithium and manganese, a negative electrode 1 containing a material whereby doping/un-doping of lithium metal, lithium alloy, or lithium can be made, and non-aqueous electrolyte, at least, LiBF₄ having density of 2.0 mol/l to 5.0 mol/l is dissolved in non-aqueous solvent containing ethylene carbonate of 20 to 30% by volume.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297354

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/02
4/40
4/50
4/58

H 0 1 M 10/40
4/02
4/40
4/50
4/58

A
B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96452

(22) 出願日 平成10年(1998)4月8日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 大場 和博

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 大澤 剛

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内

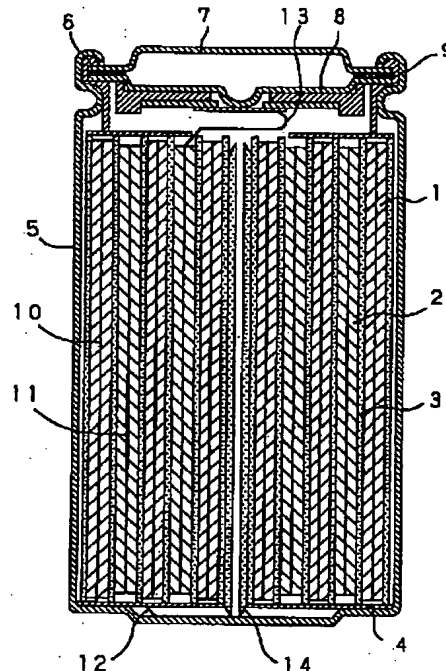
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価で資源的に豊富な原材料を正極活物質として用いて、室温以上の環境下における劣化が極力抑えられて、高温下におけるサイクル特性や保存特性が向上されるとともに、良好な出力特性が得られる非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 マンガン酸化物又はリチウムとマンガンとの複合酸化物を含有する正極2と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極1と、エチレンカーボネートを20容量%～30容量%含有する非水溶媒中に少なくとも LiBF_4 が $2.0\text{mol/l} \sim 5.0\text{mol/l}$ の濃度で溶解されてなる非水電解液とを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガン酸化物又はリチウムとマンガンの複合酸化物を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極と、エチレンカーボネートを20容量%～30容量%含有する非水溶媒中に、少なくとも LiBF_4 が $2.0\text{mol}/1$ ～ $5.0\text{mol}/1$ の濃度で溶解されてなる非水電解液とを備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記正極に用いられるマンガン酸化物又はリチウムとマンガンの複合酸化物は、スピネル型結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種電子機器及び電動機器の電源として使用される充放電可能な非水電解液二次電池に関し、詳しくは、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の様々な電子機器の飛躍的進歩と共に、長時間連続して使用でき、且つ経済的な電源として再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な非水電解液二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】中でも、リチウム二次電池は、鉛蓄電池やニッケルカドミウム蓄電池と比較してより大きなエネルギー密度が得られることから、更なる軽量化及び高容量化を実現することができ、携帯電話やノート型パソコン等の携帯用電子機器の電源として実用化されている。

【0004】また、近年、地球環境汚染及び地球温暖化について世界各国で関心が高まっており、その対策として大きな効果を発揮する高性能電気自動車やハイブリッド自動車提案されている。そして、上述したような軽量且つ高容量であるリチウム二次電池が、高性能電池自動車やハイブリッド自動車等の有効な動力源として実用化が期待されている。

【0005】従来のリチウム二次電池は、例えば、正極として LiCoO_2 等のリチウムとコバルトの複合酸化物（以下、リチウムコバルト複合酸化物と称する。）が用いられ、負極としてリチウムをドーブ、脱ドーブする炭素材料が用いられ、非水電解液として炭酸プロピレンや炭酸ジメチル等の炭酸エステル系非水溶媒中に LiPF_6 等の電解質を溶解させたものが用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、正極に用いられる上記リチウムコバルト複合酸化物は、 Co を含有しているので、原材料費が高く、資源量も豊富でないため、大量の消費が予想される電気自動車等の電源への用途には適しない。

【0007】そのため、このリチウムコバルト複合酸

物の代わりに、比較的資源量が豊富で且つ安価であるマンガンの酸化物又はリチウムとマンガンの複合酸化物（以下、リチウムマンガ複合酸化物と称する。）を含む正極が、電気自動車やハイブリッド自動車用の二次電池の正極として期待されている。

【0008】また、電気自動車やハイブリッド自動車用の二次電池は、軽量且つ大容量であること、出力特性が良いこと、寿命が長く耐久性が良いこと等が要求される。さらに、これら電気自動車やハイブリッド自動車は、使用される地域の気候等の環境条件により低温から高温まで大きな温度変化にさらされることが考えられる。そのため、これら電気自動車やハイブリッド自動車用の二次電池は、低温から高温に至るあらゆる温度条件で、優れた容量及び出力特性並びに寿命性能を兼ね備えることが必要不可欠である。

【0009】ところが、例えば、正極としてリチウムマンガ複合酸化物である LiMn_2O_4 を用い、非水電解液として炭酸エステル等からなる非水溶媒中に LiPF_6 からなる電解質を濃度 $1\text{mol}/1$ として溶解させたものを用い、負極としてリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な黒鉛類炭素材料を用いたリチウム二次電池は、第38回電池討論会 予講集 2A17、2A18の学会誌に示されているように、高温下において、保存特性やサイクル特性が著しく悪化するという問題がある。

【0010】このような高温下における保存特性やサイクル特性の悪化原因の一つとしては、電解質の LiPF_6 が湿気に対して非常に不安定であるため、電池内に微量の水分が存在していた場合にその水分と LiPF_6 とが反応してしまい、特に高温での電池特性に悪影響を与えるためと考えられる。

【0011】そこで、比較的熱分解温度の高い LiBF_4 を非水電解液中の電解質として用いたリチウム二次電池も提案されている。このリチウム二次電池は、電解質として用いられる LiBF_4 が湿気に対してより安定なため、 LiPF_6 を電解質として用いたリチウム二次電池よりも、高温下における保存特性やサイクル特性に若干の改善がみられる。ところが、 LiBF_4 を電解質として用いたリチウム二次電池は、 LiPF_6 を電解質として用いたリチウム二次電池と比較して、 LiBF_4 の電気伝導率が LiPF_6 の電気伝導率よりも低いため、出力特性が低下してしまう問題がある。

【0012】そこで、本発明は、従来の実情に鑑みて提案されたものであり、安価で資源的に豊富な原材料を正極活物質として用いて、室温以上の環境下における劣化が極力抑えられて、高温下におけるサイクル特性や保存特性が向上されるとともに、良好な出力特性が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の課題

を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、正極材料としてマンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物を用いた非水電解液二次電池において、エチレンカーボネートが所定量含有された非水溶媒中に、 LiBF_4 を所定濃度にて溶解させたものを非水電解液として用いることにより、室温以上の環境下における電池特性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明に係る非水電解液二次電池は、マンガン酸化物又はリチウムとマンガンの複合酸化物を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解液とを備えるものである。

【0015】特に、本発明に係る非水電解液二次電池において、上記非水電解液が、エチレンカーボネートを20容量%～30容量%含有する非水溶媒中に、少なくとも LiBF_4 が2.0mol/l～5.0mol/lの濃度で溶解されてなることを特徴とするものである。

【0016】このように、本発明に係る非水電解液二次電池は、非水電解液において、熱分解温度の高い LiBF_4 を電解質として用い、誘電率の高いエチレンカーボネートを含有する溶媒を非水溶媒として用い、しかも LiBF_4 の濃度及びエチレンカーボネートの含有量がそれぞれ規定されるものである。これにより、本発明に係る非水電解液二次電池は、非水電解液の熱安定性や電気伝導度や粘性等の性質が最適化されるため、室温以上の環境下におけるサイクル特性や保存特性が向上されるとともに、優れた出力特性が得られた電池となる。

【0017】ここで、上記電解質の濃度が2.0mol/lよりも小さすぎると、高温下におけるサイクル特性や初期容量や出力特性が低下する。また、電解質の濃度が5.0mol/lよりも大きすぎると、非水電解液の粘性が高くなりすぎるため、非水電解液が電極に十分浸透することが困難となる。そのため、初期容量や出力特性が低下してしまう。

【0018】また、非水溶媒中のエチレンカーボネートの含有量が20容量%よりも小さすぎると、非水電解液の電気伝導度が低くなるため、初期容量や出力特性や高温下におけるサイクル特性が低下する。また、非水溶媒中のエチレンカーボネートの含有量が30容量%よりも大きすぎると、低温で非水電解液が粘稠になるため、低温下での容量が低下する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0020】本発明に係る非水電解液二次電池は、マンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解液とを備えるものである。

【0021】特に、本発明を適用した非水電解液二次電

池では、上記非水電解液が、エチレンカーボネートを20容量%～30容量%含有する非水溶媒中に、少なくとも LiBF_4 が、2.0mol/l～5.0mol/lの濃度で溶解されてなることを特徴とする。

【0022】このように、本発明に用いられる非水電解液では、電解質として LiBF_4 を用い、この LiBF_4 の濃度が2.0mol/l～5.0mol/lとなされる。より好ましくは、 LiBF_4 の濃度が2.0mol/l～3.0mol/lである。

【0023】 LiBF_4 は、吸湿性を有し水分に対して安定であり、従来公知の他の電解質である LiPF_6 等と比較して、熱分解温度が、例えば200℃と高い。このように、本発明を適用した非水電解液二次電池によれば、電解質として熱分解温度の高い LiBF_4 を所定濃度用いるため、特に、高温下におけるサイクル特性や保存特性が向上される。

【0024】ここで、電解質の濃度が2.0mol/lよりも小さすぎると、初期容量や出力特性や高温下におけるサイクル特性が低下する。また、電解質の濃度が5.0mol/lよりも大きすぎると、非水電解液の粘性が高くなりすぎるため、非水電解液が電極に十分浸透することが困難となる。そのため、初期容量や出力特性が低下してしまう。

【0025】しかも、上述したように、本発明に用いられる非水電解液では、非水溶媒として、誘電率の高いエチレンカーボネートを含有する溶媒を用い、このエチレンカーボネートが非水電解液の全量に対して20容量%～30容量%含有されている。

【0026】このように、本発明を適用した非水電解液二次電池では、上記非水電解液が誘電率の高いエチレンカーボネートを20容量%～30容量%含有することにより、電気伝導率が比較的低い LiBF_4 を電解質として用いても非水電解液の電気伝導度や粘性等の性質を好適にすることができ、出力特性を効果的に向上させることができる。

【0027】ここで、エチレンカーボネートの含有量が20容量%よりも小さすぎると、非水電解液の電気伝導度が低くなるため、初期容量や出力特性や高温下におけるサイクル特性が低下する。また、エチレンカーボネートの含有量が30容量%よりも大きすぎると、低温で非水電解液が粘稠になるため、低温下での容量が低下する。

【0028】以上述べたように、本発明を適用した非水電解液二次電池は、非水電解液において、熱分解温度の高い LiBF_4 を電解質として用い、誘電率の高いエチレンカーボネートを含有する溶媒を非水溶媒として用い、しかも LiBF_4 の濃度及びエチレンカーボネートの含有量がそれぞれ規定されるものである。これにより、本発明に係る非水電解液二次電池は、非水電解液の熱安定性や電気伝導度や粘性等の性質が最適化されるた

め、室温以上の環境下におけるサイクル特性や保存特性が向上されるとともに、優れた出力特性が得られた電池となる。

【0029】なお、本発明に用いられる非水溶媒としては、上述のエチレンカーボネートの他に、次に示すような溶媒が用いられる。特に、本発明に用いられる非水溶媒としては、非水電解液の電気伝導度を高くし、且つ最適な粘度とするために、エチレンカーボネートのような比較的誘電率の高い環状炭酸エステルと、粘度の低い鎖状炭酸エステルとを併用したものをを用いることが好ましい。

【0030】具体的には、上記エチレンカーボネート以外の非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネートやブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルが挙げられる。さらに、非水溶媒としては、例えば、γ-ブチロラクトンやγ-バレロラクトン等のラクトン類、酢酸エチルやプロピオン酸メチル等の他のエステル類等を併用しても良い。

【0031】以上のような構成の非水電解液からなる本発明を適用した非水電解液二次電池は、次に示すような構成の正極及び負極を有する。

【0032】本発明に用いられる正極は、マンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物のいずれかを正極活物質として含有する。ここで、このマンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物は、一般式 AB_2X_z で表されるスピネル型結晶構造を有するものであることが好ましい。

【0033】マンガン酸化物としては、例えば、 λ - MnO_2 、 MnO_2 と V_2O_5 との複合体、三成分複合酸化物である $MnO_2 \cdot xV_2O_5$ ($0 < x \leq 0.3$) 等が挙げられる。なお、 $LiMn_2O_4$ スピネルに酸処理を施して Li を脱離することによって、スピネル構造の λ - MnO_2 を得ることができる。

【0034】リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、 $Li_xMn_{2-x}O_4$ ($0 < x \leq 1.33$, $0 \leq z \leq 0.33$)、 $LiMn_{1-x}M_zO_4$ (M は Ge 、 Ti 、 Ni 、 Zn 及び Fe からなる群から選ばれる金属、 $0 < y < 1$) 等が挙げられる。中でも、 $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ は大きい放電容量の下で優れたサイクル特性が得られている。また、リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) に Li^{+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等をドーブしたものが挙げられる。さらに、リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) に Co 、 Ni 、 Cr 等の遷移金属を添加したものであっても良い。また、四成分系スピネル構造の $Li_xMn_2O_4 \cdot xV_2O_5$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 1.5$) も挙げられる。

【0035】これらのリチウムマンガン複合酸化物は、高い電池電圧を発生することができて、エネルギー密度

に優れた正極活物質となる。なお、これらリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、マンガンの酸化物とリチウムの硝酸塩、酸化物、水酸化物等とを出発原料として、これらを組成に応じた量で混合し、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得ることができる。そして、このような正極活物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤等を添加して形成する。

【0036】本発明に正極活物質として用いられるマンガン酸化物やリチウムマンガン複合酸化物は、その原材料であるマンガンがコバルトやニッケル等に比べてはるかに安価であり、資源的にも豊富なため、実用上好適な物質であるといえる。そのため、正極活物質としてマンガン酸化物又はリチウムマンガン酸化物を用いた本発明を適用した非水電解液二次電池は、製造コストの点で有利であるといえる。

【0037】一方、本発明に用いられる負極は、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を主体とするものである。

【0038】上記リチウム合金としては、例えば、リチウム-アルミニウム合金等が挙げられる。

【0039】上記リチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料としては、グラファイト（黒鉛）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、カーボンブラック、活性炭等の炭素材料からなるものを、夫々単独、或いは、混合して用いることができる。この炭素粒子の粒径は、数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ であるのが好ましく、粒径がこの範囲より小さ過ぎても大き過ぎても、これら炭素粒子をバインダー中に均一に分散させることが困難になり、この結果、膜の電気抵抗が大きくなり過ぎる虞が有る。

【0040】ここで、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）とは、 3000°C 程度で熱処理されても黒鉛化しない炭素材料であり、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）とは、 $2800^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 程度で熱処理された時に黒鉛化する炭素材料である。

【0041】上記難黒鉛化炭素材料を生成するための出発原料としては、フルフリルアルコールあるいはフルフルールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。これは、このフラン樹脂を炭素化した炭素材料が、(002)面の面間隔が 0.37nm 以上、真密度 1.70g/cc 以下で示差熱分析(DTA)で 700°C 以上に酸化発熱ピークを持たないからである。

【0042】また、この他の出発原料としては、特定の H/C 原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）した有機材料も前記フラン樹脂と同様、炭素化したときに優れた特性の炭素材料となることから使用することが可能である。

【0043】前記石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、

アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。

【0044】このとき石油ピッチのH/C原子比が重要で、難黒鉛化炭素とするためにはこのH/C原子比を0.6~0.8とする必要がある。

【0045】これら石油ピッチに酸素を含む官能基を導入する具体的な手段は限定されないが、例えば硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、あるいは酸化性ガス（空気、酸素）による乾式法、さらに硫酸、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応などが用いられる。

【0046】例えば、上記手法により石油ピッチに酸素を含む官能基を導入した場合、炭素化の過程（約400℃）で熔融することなく固相状態で最終の炭素材料が得られ、それは難黒鉛化炭素の生成過程に類似する。

【0047】前述の手法により酸素を含む官能基を導入した石油ピッチを炭素化して電極材とするが、炭素化の際の条件は特に問わない。（002）面の面間隔が0.37nm以上、真密度1.70g/cc以下、示差熱分析（DTA）で700℃以上に酸化発熱ピークを持たないという特性を満足する炭素材料が得られるような炭素化条件に設定すればよい。例えば、石油ピッチを酸素架橋した前駆体の酸素含有量が10重量%以上となるように条件設定することで、生成される炭素材料の（002）面間隔を0.37nm以上とすることができる。したがって、前記前駆体の酸素含有量は10重量%以上にすることが好ましく、実用的には10~20重量%の範囲である。

【0048】なお、前記酸素架橋を行う有機材料としては、H/C原子比が0.6~0.8であれば良く、以下の出発原料をピッチ化等の前熱処理を行うことにより得られたものが使用可能である。

【0049】そのような出発原料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体等の有機高分子系化合物や、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物を主成分とする各種ピッチ、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体である。

【0050】また、易黒鉛化炭素の出発原料となる有機材料としては、代表的なものとして石炭やピッチが挙げられる。

【0051】ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等もある。

【0052】また、高分子化合物原料としてはポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0053】これらの出発原料は、炭素化の途中最高400℃程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体則ちセミコークスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0054】前記の石炭、ピッチ、高分子化合物の原料は、炭素化する際、当然のことながら前述の液相炭素過程を経るものである。

【0055】その他、出発原料としてはナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体も使用可能である。

【0056】以上の原料有機材料を用いて炭素材料を得る場合、例えば、窒素気流中、300~700℃で炭化した後、窒素気流中、昇温速度毎分1~20℃、到達温度900~1300℃、到達温度での保持時間0~5時間程度の条件で焼成すれば良い。勿論、場合によっては炭化操作を省略しても良い。

【0057】なお、以上に説明した難黒鉛化炭素及び易黒鉛化炭素の出発原料又は前駆体にリン化合物を添加した後、上述の炭化及び焼成を行っても良い。

【0058】また、本発明の負極にグラファイト（黒鉛）を用いる場合、天然黒鉛や、例えば、上述した易黒鉛化炭素を前駆体として、これを2000℃以上の高温で熱処理した人造黒鉛を用いることができる。

【0059】なお、以上述べたグラファイト、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）及び活性炭の各性質を比較すると、次のようになる。

【0060】結晶性は、活性炭、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で高くなる。また、結晶の密度は、活性炭、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で大きくなる。さらに、結晶の空孔度は、グラ

ファイト、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、活性炭の順で大きくなる。また、焼成温度は、活性炭、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で高くなる。また、導電性は、活性炭、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイトの順で高くなる。

【0061】これらの他、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料としては、例えば、ポリアセチレン、ポリビロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物が挙げられる。

【0062】なお、上述した正極活物質や負極活物質を用いて正極及び負極を作製するには、従来公知のバインダー樹脂、導電材、溶剤等を用いて常法に従って作製することができる。

【0063】バインダー樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を好ましく使用することができる。導電材としては、グラファイト等を好ましく使用することができる。

【0064】バインダー樹脂溶解用溶剤としては、上述したようなフッ素系バインダー樹脂を溶解することができる種々の極性溶媒を使用することができ、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等を好ましく使用することができる。特に、フッ素系バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を使用した場合には、N-メチルピロリドン等を好ましく使用することができる。なお、上述した活物質とバインダー樹脂との混合割合は、電極の形状等に応じて適宜決定することができる。

【0065】以上示したように、本発明に係る非水電解液二次電池は、上述した正極、負極、非水電解液を適宜組み合わせて構成される。なお、非水電解液二次電池の他の構成、例えば、セバレータ、電池缶、或いは電池形状等についても、従来の非水電解液二次電池と同様に、円筒型、角型、コイン型、ボタン型の種々の形状とすることができ、何れの形状についても巻型タイプや積層タイプや大型タイプのものに適用することができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0067】ここでは、非水電解液の組成が電池の特性に及ぼす影響を評価するため、図1に示すような円筒型非水電解液二次電池を次のように作製した。

【0068】実施例1

まず、以下のように帯状負極1を作製した。

【0069】始めに、負極活物質として黒鉛粉末を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して負極合剤を調整し、溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させることにより、ペースト状の負極合剤スラリーを得た。

【0070】そして、負極集電体10として厚さ15 μm の帯状銅箔を用意し、この負極集電体10の両面に上記負極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥した後、ローラープレス機にて一定圧力で圧縮成型することによって帯状負極1を作製した。

【0071】一方、以下のように帯状正極2を作製した。

【0072】まず、正極活物質として LiMn_2O_4 を90重量部と、導電助剤として黒鉛粉末を6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを4重量部とを混合して正極合剤を調整し、溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させることによりペースト状の正極合剤スラリーを得た。

【0073】そして、正極周電体11として厚さ20 μm のアルミニウム箔を用意し、この正極周電体11の両面に上記正極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥した後、ローラープレス機により圧縮成型することによって帯状正極2を作製した。

【0074】以上のようにして作製された帯状負極1及び帯状正極2を、図1に示すように、厚さ25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセバレータ3を介して、負極1、セバレータ3、正極2、セバレータ3の順に積層してから多数回巻回し、所定の大きさの渦巻型電極体を作製した。

【0075】このようにして作製した渦巻型電極体を、上下両面に絶縁板4を載置した状態でニッケルめっきを施した鉄製電池缶5に収納した。

【0076】そして、負極の周電をとるために、ニッケル製の負極リード12を負極周電体10から導出して電池缶5に圧着した。また、正極の周電をとるために、アルミニウム製の正極リード13の一端を正極2に取り付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8を介して電池蓋7と電気的に接続した。

【0077】次いで、電池缶5の中に、以下の表1に示される電解液を注入した。

【0078】

【表1】

			実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
非水電解液の組成	溶媒	エチレンカーボネート(容量%)	25	25	25	25	20	30	25	25	10	40	25
		ジメチルカーボネート(容量%)	40	40	40	40	40	35	40	40	45	30	40
		メチルエチルカーボネート(容量%)	35	35	35	35	40	40	35	35	45	30	35
	電解質	テトラフルオロホリン酸リチウム(mol/l)	2.0	2.5	3.0	5.0	2.5	2.5	1.0	6.0	2.5	2.5	—
		ヘキサフルオロリン酸リチウム(mol/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
電池特性	初期容量(mAh)		1090	1100	1100	1090	1090	1095	990	1005	995	1080	1120
	出力密度(W/kg)		515	518	517	510	513	514	350	453	321	480	606
	低温特性(%)		76	78	80	78	82	81	75	68	80	50	80
	高温サイクル特性(%)		64	65	65	65	60	64	48	55	42	63	40
	高温保存特性(%)		83	84	84	83	81	82	77	80	75	84	60

【0079】そして、電池缶5と電池蓋7とをアルファルトを塗布した封口ガスケット6を介してかしめることで、電流遮断用薄板8、PTC素子9並びに電池蓋7を固定し、最終的に直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0080】実施例2～実施例6及び比較例1～比較例5

非水電解液の組成を表1に示す値とした以外は、実施例1と同様にして、円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0081】以上のようにして作製した実施例1～実施例6及び比較例1～比較例5の円筒型非水電解液二次電池について、以下に示すように、初期容量、出力特性、低温特性、高温下でのサイクル特性及び高温下での保存特性の評価を行った。

【0082】＜初期容量の評価方法＞作製した各電池に対して、充電電圧を4.2Vとし、充電電流を1000mAとし、充電時間を2.5時間とした条件で充電を行った後、放電電流を500mAとし、終止電圧を2.75Vとした条件で放電を行い、放電時の容量を求めた。ここで、この放電容量を初期容量とした。

【0083】＜出力密度の評価方法＞初期容量測定後の各電池について、初期容量測定時と同じ条件で再び充電を行った後、放電深度(DOD)=70%となるまで、700mAの放電電流で放電し、放電深度の調整を行った後に、500mA、1000mA、3000mAの放電電流で10秒間の放電を行い、その時のセル電圧から放電電流電圧特性(放電IV特性)を求め、終止電圧2.75Vの条件で出力を求めた。この出力値をセル重量で除して出力密度とした。

【0084】＜低温特性の評価方法＞初期容量測定後の各電池について、初期容量測定時と同じ条件で再び充電を行った後、-20℃の恒温槽内で、放電電流を500

mAとし、終止電圧を2.75Vとした条件で放電を行い、放電時の容量を求めた。そして、このときの放電容量の初期容量に対する比率を、初期容量を100%として求めた。

【0085】＜高温サイクル特性の評価方法＞作製した各電池について、充電電圧を4.2Vとし、充電電流を1000mAとし、充電時間を2.5時間とした条件での充電を行い、その後、放電電流を700mAとし、終止電圧を2.75Vとした条件での放電を行い、これを1サイクルとした。そして、この充放電のサイクルを繰り返して行って、300サイクルの充放電を行った後、放電容量を求め、この放電容量の初期容量に対する比率を、初期容量を100%として求めた。このとき、上記工程全てを60℃の温度条件下で行った。

【0086】＜高温保存特性の評価方法＞初期容量測定後の各電池を60℃の恒温槽に15日間保管した後、初期容量測定と同じ条件で充放電を再び行い、放電容量を求めた。そして、この放電容量の初期容量に対する比率を、初期容量を100%として求めた。

【0087】以上の測定結果を、表1に示す。

【0088】実施例1～実施例6は、エチレンカーボネートを20容量%～30容量%含有する非水溶媒中に、LiBF₄を2.0mol/l～5.0mol/lの濃度で溶解してなる非水電解液を有する。このように、エチレンカーボネート及びLiBF₄を所定量含有する実施例1～実施例6は、表1の結果から明らかなように、初期容量、出力密度、低温特性、高温サイクル特性及び高温保存特性が良好な値である。

【0089】一方、LiBF₄の濃度が所定濃度よりも小さい比較例1は、実施例1～実施例6に比較して、特に、初期容量、出力密度及び高温サイクル特性が低下している。また、LiBF₄の濃度が所定濃度よりも多い比較例2は、実施例1～実施例6よりも、特に、初期容

量や出力密度が低下している。

【0090】したがって、非水電解液中の LiBF_4 の濃度は、 2.0mol/l ～ 5.0mol/l であることが好ましいと判明した。

【0091】また、エチレンカーボネートの量が所定量よりも少ない比較例3は、実施例1～実施例6に比較して、特に、初期容量、出力密度及び高温サイクル特性が低下している。さらに、エチレンカーボネートの量が所定量よりも多い比較例4は、実施例1～実施例6に比較して、特に、低温特性が低下している。

【0092】したがって、非水溶媒中のエチレンカーボネートの含有量は、20容量%～30容量%であることが好ましいと判明した。

【0093】また、電解質として LiBF_4 の代わりに LiPF_6 を用いている比較例5は、特に、高温保存特性及び高温サイクル特性が低下している。このことより、電解質としては、高温下における保存特性及びサイクル特性の点から、 LiBF_4 が好ましいと判明した。

【0094】以上の結果から、マンガ氧化物又はリチウムマンガ氧化物を含む正極と、リチウムをドーブ且つ脱ドーブ可能な材料よりなる負極と、エチレンカーボネートを所定量含有する溶媒中に所定量の LiBF_4 が溶解された非水電解質とを組み合わせることによって、*

* 高温下におけるサイクル特性及び保存特性が向上されるとともに、良好なレベルの初期容量、出力特性及び低温特性が得られた非水電解液二次電池が得られるとわかった。

【0095】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る非水電解液二次電池では、非水電解液において、熱分解温度が高い LiBF_4 を電解質として用い、誘電率の高いエチレンカーボネートを含有する溶媒を非水溶媒として用い、しかも LiBF_4 の濃度及び非水溶媒中のエチレンカーボネートの含有量がそれぞれ規定されるものである。これにより、本発明に係る非水電解液二次電池は、非水電解液の熱安定性や電気伝導度や粘性等の性質が最適化されるため、室温以上の環境下における電池特性の劣化を極力抑制することができて、優れたサイクル特性、保存特性及び出力特性を兼ね備えた高信頼性の得られたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した円筒型非水電解液二次電池の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 負極、2 正極、3 セパレータ、4 絶縁板、5 電池缶、6 絶縁封口ガスケット、7 電池蓋

【図1】

